

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-193796

(43)Date of publication of application : 23.08.1991

(51)Int.Cl.

C07F 17/00  
// C07F 7/00  
C07F 7/28

(21)Application number : 02-273136

(71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 11.10.1990

(72)Inventor : EWEN JOHN

(30)Priority

Priority number : 89 419221 Priority date : 10.10.1989 Priority country : US

## (54) METALLOCENE COMPOUND

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: Metallocene compound of general formula [Cp is (substituted) cyclopentadienyl; R, R' are C1-20 hydrocarbyl, and CpRm is selected so that the ring is sterically different from CpRn and no bi-lateral symmetry exists therein; R'' is a structural bridge for giving the sterical rigidity to the compound; M is the IV metal; m and n are 0-4; Hal is halogen].

EXAMPLE: Isopropylidene (3-methylcyclopentadiene-1-fluorenyl) zirconium dichloride.

USE: Catalyst for hemiisotactic polymerization of  $\alpha$ -olefins.

PROCESS: For example, methyl lithium is reacted with methyl cyclopentadiene dimer to give 3,6,6-trimethylfulvene, the same is reacted with fluorenyl lithium, then reacted with methyl lithium, and reacted with ZrCl<sub>4</sub> in methylene chloride, to obtain a metallocene compound represented by the general formula.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-193796

⑤Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 07 F 17/00  
// C 07 F 7/00  
7/28

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)8月23日

A  
F

8619-4H  
8018-4H  
8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭発明の名称 メタロセン化合物

⑯特 願 平2-273136

⑰出 願 平2(1990)10月11日

優先権主張 ⑱1989年10月10日⑲米国(US)⑳419221

㉑発 明 者 ジョン・ユーエン. アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケントウ  
ツドアベニュー 16615

㉒出 願 人 ファイナ・テクノロジー アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボック  
ー・インコーポレーテッド ス 410

㉓代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1 発明の名称

メタロセン化合物

2 特許請求の範囲

1. 一般式



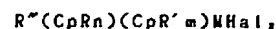
[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、R及びR'はそれぞれ炭素1～20のヒドロカルビル基であり、同一でも異なってもよく、且つCp R'mがCp R nと立体的に異なった環であって化合物の左右対称性がないように選択され、R''は立体的硬直性を化合物に付与する構造的橋かけであり、Mは第4族の金属であり、nは0～4であり、mは0～4であり、そしてHalはハロゲンである]

からなるメタロセン化合物。

2. a) メタロセン化合物、及び

b) イオン化剤、

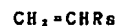
を含んでなる、但しメタロセン化合物が式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、R及びR'はそれぞれ炭素1～20のヒドロカルビル基であり、同一でも異なってもよく、且つCp R'mがCp R nと立体的に異なった環であって化合物の左右対称性がないように選択され、R''は立体的硬直性を化合物に付与する構造的橋かけであり、Mは第4族の金属であり、nは0～4であり、mは0～4であり、そしてHalはハロゲンである]

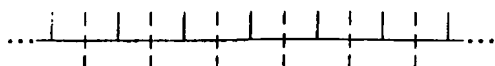
からなる、メタロセン触媒。

3. 式



[式中、Rsはヒドロカルビル基又は非ヒドロカルビル置換基である]

によって特徴づけられる置換ビニル化合物からの単量体の単量体単位を有する重合体を含んでなる、但しこの重合体は次の構造において



1つ置きの不斉炭素原子に結合するRs基が主重合体鎖の同一側にあるとして残りの不斉炭素原子に結合するRs基が1つ置きの不斉炭素原子に結合するRs基の同一側又は反対側のいずれかにあることが特色である、可塑剤。

### 3 発明の詳細な説明

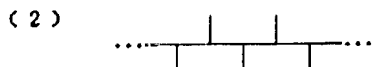
本発明は一般に触媒系に関する。更に特に本発明はヘミアイソ特異性 (hemiospecific) 触媒に関する。

要するに本発明はヘミアイソタクチック重合体の製造に対する触媒系に使用しうるメタロセン化合物に関する。この化合物は不均斉 (dissimilar) のシクロペンタジエニル基を有し且つ左右 (bi-lateral) 対称性を有さない橋かけされたメタロセン化合物である。この化合物の1つの例はイソプロピリデン (3-メチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル) ジルコニウムジクロライドである。本発明の触媒はイオン化剤例えばメチルアル

として表現できる。ボベイ (Bovey) のNMR命名法では、アイソタクチック構造は5つの連続したメチル基が互いにメソである、即ちフィッシャー投影図の平面において同一側にあるから...mmmm...と表示される。

アイソタクチックポリプロピレンは高融点及び非晶 (非結晶) 状態の重合体と異なる他の望ましい物理性を有する高結晶性の重合体である。

シンジオタクチック重合体は主に正確に交互の立体異性体の単位を含み、フィッシャー投影図で構造式



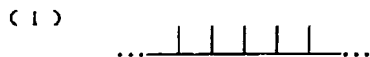
により表わされる。ボベイのNMR命名法では、シンジオタクチック構造は、5つの連続したメチル基が互いにラセミである。即ちフィッシャー投影図の平面において交互の側にあるから...rrrr...と表示される。

反復単位の配置に規則的な順序を示さない重合体鎖はアタクチック重合体である。商業的な用途

ミノキサンによってイオン性メタロセン触媒に転化できる。

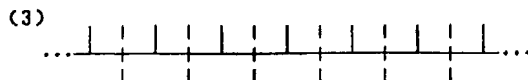
この触媒によって製造される重合体は、1つ置きの不斉炭素原子だけに生ずるアイソタクチック構造を有することが特徴である。ポリプロピレンの場合、1つ置きのメチル基はフィッシャー投影図で表わして主重合体鎖の同一側にある。残りのメチル基は主重合体鎖の同一側又は反対側のいずれにあってもよい。本発明の触媒で製造される重合体は可塑剤として使用することができる。

オレフィン、特にプロピレンは重合して種々の形態、即ちアイソタクチック、シンジオタクチック及びアタクチックのポリオレフィンを生成する。アイソタクチックポリプロピレンは鎖中に同一の配置及び少しだけの不規則な短い反転を有する繰返し単位を本質的に含む。アイソタクチックポリプロピレンは構造的にはフィッシャー投影図により

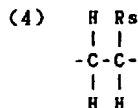


ではあるパーセントでアタクチック重合体がアイソタクチック形と共に生成するのが普通である。

重合体構造の形には他の変化も存在する。ヘミアイソタクチック又はヘミアタクチックポリプロピレンは、「ヘミタクチックポリプロピレン (Hemitactic Polypropylene): 重合体タクテイシチーの新しい種類の一例」, M. ファリナ (Farina) G. ジ・シルベストロ (Di Silvestro) 及び P. ソッザニ (Sozzani)、マクロモレキュールズ (Macromolecules), 15, 1451~1452 (1982) に開示された。ヘミアイソタクチック重合体の構造はフィッシャー投影図において次のように表示される:



重合体の単量体単位は次の構造



[式中、Rsはヒドロカルビル基又は非ヒド

ロカルビル基である]

のものである。式(4)の第2の炭素原子は不斉炭素原子、即ち結合した同一の基を有さない、即ち「不斉」である炭素原子である。

重合体の構造は1つ置きの不斉炭素原子に結合するR<sub>3</sub>基が主重合体鎖の同一側にあるとして残りの不斉炭素原子に結合するR<sub>3</sub>基が1つ置きの不斉炭素原子に結合するR<sub>3</sub>基の同一側又は反対側のいずれかにあることが特色である。R<sub>3</sub>が主重合体鎖の同一側にある場合、その構造はアイソタクチックである。1つ置きのものだけがアイソタクチック構造に一致するから、それは「ヘミ」である。この物質は非結晶性重合体である。

オレフィンの重合は基本的にはチーグラー・ナツク触媒が使用される。チーグラー・ナツク触媒の1つの種類はメチルアルミノキサンを共触媒として含む第IV族のメタロセン化合物である。独国特許第2,608,863号は、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアルキル、アルミニウムトリアルキル及び水からなるエチレンの重合用

ル又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基であり、Meは遷移金属、特にジルコニウムであり、そしてH a lはハロゲン、特に塩素である]

の触媒を含む。また触媒系は線状分子に対してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Al(R)-O)<sub>n</sub>及び/又は環状分子に対して(Al(R)-O)<sub>n</sub>を有するアルモキサンも含む。ここにnは数4~20であり、またRはメチル又はエチル基である。同様の触媒系は米国特許第4,404,344号にも開示されている。

米国特許第4,530,914号は、エチレンの、広い分子量分布及び特にバイモーダル又はマルチモーダルな分子量分布を有するポリエチレンへの重合に対する触媒系を開示している。この触媒系は少なくとも2つの異なるメタロセンとアルモキサンとからなる。この特許は環を立体硬直性にするのに役立つ橋かけで2つのシクロペンタジエニル環をつないだメタロセンを開示している。

ヨーロッパ特許第185,918号はオレフィンの重合のための立体硬直性のキラルなジルコニウムメタロセン触媒を開示している。この明細書

の触媒系を開示している。独国特許第2,608,933号は、一般式

(シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>ZrY<sub>2</sub>...

[式中、YはR<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub>及びCH<sub>2</sub>CH(AlR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を表わし、但しRはアルキル又はメタロアルキルを示し、そしてnは1~4の数である]

のジルコニウムメタロセンからなるエチレン重合触媒系を開示している。このメタロセン触媒はアルミニウムトリアルキル共触媒及び水と組合せて使用される。

エチレン及び他のα-オレフィンの共重合におけるメタロセンの、触媒としての使用も技術的に公知である。カミンスキー(Kaminsky)らの米国特許第4,542,199号は、オレフィンの重合法、特にポリエチレン及びエチレンと他のα-オレフィンの共重合体の製造法を開示している。この開示された触媒系は、式

(シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>MeRHal

[式中、Rはハロゲン、シクロペンタジエニ

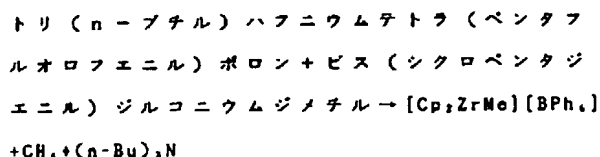
は、ハフニウムがジルコニウムに代替でき、有用な重合体生成物を製造するために使用できることを示していない。シクロペンタジエニル基間の橋かけは炭素数1~4の線状炭化水素又は炭素数3~6の環状炭化水素であると開示されている。

ヨーロッパ特許第277,003号は、プロトン化法で製造される触媒に対するターナー(Turner)の研究に関するものである。ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物はプロトンを供与しうるカチオンとホウ素原子を複数で有するアニオンをもつ化合物と組合せられる。例えば次の反応がこの発明を例示する:

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル + N<sub>2</sub> - ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボラト)コバルテート(III) → [CpHfMe]<sub>2</sub>[B] + CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> - ジメチルアニリン。但し式中[B]は7,8-ジカルバウンデカボラトである。

またヨーロッパ特許第277,004号はプロトン化法で製造される触媒に対するターナーの研

究に関するものである。ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物は、金属化合物上の配位子と不可逆的に反応するカチオンと金属又はメタロイドイオンの周囲に複数の親油性基を有するアニオンをもつイオン性化合物と組合せられる。例えば次の反応がこの発明を例示する：



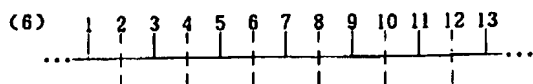
チタン又はジルコニウムメタロセン触媒及びアルモキサン共触媒を用いるアイソタクチックポリプロピレンの製造系は、「可溶性の第4B族メタロセン/メチルアルモキサン触媒を用いるプロピレンの重合における立体化学的制御の機構」、J. アム・ケム・ソク (Am. Chem. Soc.), 106, 6355~64 (1984) に記述されている。この文献は、エチレンの橋かけされたインデニル誘導体のラセミ対掌体由来するキラルな触媒が対掌体形の遷移の立体化学的制御モデルによって

メチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドである。この化合物は不均斉なシクロペンタジエニル基を有し及び左右の不均斉を有する橋かけのメタロセン化合物である。

これらの化合物に対する1つの用途はメタロセン触媒系にある。上述したメタロセン化合物はメタロセン触媒の公知の製造法により触媒として活性化することができる。

本発明の触媒で製造される重合体は「ヘミアイソタクチック」と言われる構造を有する。ヘミアイソタクチックポリプロピレンは1つ置きのメチル基がフィッシャー投影図で表わして主重合体鎖の同一側にあることが特徴である。残りのメチル基は主重合体鎖の同一側又は反対側のいずれかに存在することができる。

重合体鎖の連続は次の構造が生成するようにプロピレン単量体単位の頭-尾結合に由来する：



予想される通常の構造によってアイソタクチックポリプロピレンを生成することを示している。しかしながらエチレン橋かけのチタンインデニルジアステレオマーのメソ・アキラル形及びアキラルなジルコノセン誘導体は純粋にアタクチック構造のポリプロピレンを生成する。

本発明によれば、一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、R及びR'はそれぞれ炭素1~20のヒドロカルビル基であり、同一でも異なってもよく、且つCpR' mがCpR nと立体的に異なった環であって化合物の左右対称性がないように選択され、R''は立体的硬直性を化合物に付与する構造の橋かけであり、Mは第4族の金属であり、nは0~4であり、mは0~4であり、そしてHalはハロゲンである]

からなるメタロセン化合物が提供される。そのような化合物の1つの例は、イソプロピリデン(3

このフィッシャー投影図の表示において、奇数のメチン単位は互いに関してメソであり且つ偶数のメチン炭素はランダムな立体配置を有する。ヘミアイソタクチックポリプロピレンはこれらのランダムな基の無秩序及び不規則性のために非結晶性である。

本発明はヘミアイソタクチックと言われる重合体を製造するために用いられる触媒の前駆物質である新規なメタロセン化合物に関する。このメタロセン化合物は、中性のメタロセン化合物を触媒として働くメタロセンカチオンに転化するイオン化剤を用いてメタロセン触媒に変えられる。イオン化剤はメチルアルミノキサン(MAO)のように共触媒化合物であってよい。

本発明の好適な適用は、下式

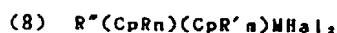


[式中、R<sub>s</sub>はヒドロカルビル基又は非ヒドロカルビル置換基である]

に関して特徴づけられる単量体のヘミアイソタクチック重合にある。本発明が適用しうる単量体は

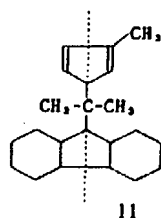
C<sub>3</sub>、α-オレフィン、1-ブテン、1-ジエン、例えば1,3-ブタジエン、置換ビニル化合物例えば塩化ビニル、及びスチレンである。好適な適用はエチレン性不飽和単量体に対してである。ここに用いる如き「エチレン性不飽和単量体」とは、末端ビニル (CH<sub>2</sub>=CH-) で特徴づけられる炭化水素又は置換炭化水素化合物を意味する。本発明で使用される最も好適なエチレン性不飽和化合物は少なくとも3つの炭素原子を有する。特別な例はポリプロピレンである。

ヘミアイソタクタクオレフィンを製造するために使用される触媒は一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、R及びR'はそれぞれ炭素1~20のヒドロカルビル基であり、同一でも異なってもよく、且つCpR'mがCpRnと立体的に異なった環であって化合物の左右対称性がないように選択され、R''は立体的硬直性を化合物に付与する構造

(9)



左右対称性の欠如は、1つのメチル基が1つのシクロペンタジエニル環の右側にあり且つ同一のシクロペンタジエニル環の左側に置換基がないから、図面の右側が左側と異なるということで例示される。

iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl<sub>2</sub>化合物は、メチルシクロペンタジエン二量体を分解し、3,6,6-トリメチルフルベンを製造し、2つのシクロペンタジエン化合物をイソプロピリデン橋で橋かけし、そしてジルコニウム及び塩素を用いて配位化合物を生成せしめうることによって製造される。最後の反応はテトラヒドロフラン (THF) 中及びジクロメタンとしても公知のメチレンジクロラ

的橋かけであり、Mは第4族の金属、好ましくはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、nは0~4であり、mは0~4であり、そしてH a lはハロゲン、好ましくは塩素である]

を有するメタロセン化合物に由来する。

この化合物に対する左右対称性の欠如は、1つの非シクロペンタジエニル配位箇所をもつメタロセン化合物が置換基を有さない或いは配位箇所の上及び下の双方においてシクロペンタジエニル環の1つの側に1つ又はそれ以上の置換基及び配位箇所の上及び下の双方においてシクロペンタジエニルの他の側に1つ又はそれ以上の置換基を有する状態として定義される。そのような化合物の1つの例は、iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl<sub>2</sub>として略記されるイソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドである。この化合物の配位子の例は下の通りである。

イド (MeC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 中で行なった。MeC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>の使用はiPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl<sub>2</sub>を純粋形で単離させる。

オレフィンの重合は、オレフィンのメタロセン触媒での重合に対して公知な手段のいずれか、例えばバルク、スラリー又は気相重合によって行なわれる。ポリプロピレンの場合、重合温度は-80~150℃、好ましくは25~90℃、最も好ましくは50~80℃である。

結晶性ヘミアイソスタックポリプロピレンは、シンジオタクチック又はアイソタクチックに対する可塑剤としての用途を有する。可塑剤は、プラスチックの加工性及び柔軟性及び無緊張を増大させるためにプラスチックに導入される物質である。可塑剤の添加は、溶解粘度、2次転位粘度、又は弾性係数を低下させる。プラスチック及び可塑剤を良く混合する。これはプラスチックが可塑剤に溶解する或いはその逆とするまで加熱することによって最も普通に行なわれる。他にプラスチック及び可塑剤を加熱しないで共通の溶媒に溶解し、

次いで溶媒を蒸発によって除去することによって混合することもできる。

ヘミアイソタクチック重合体は非結晶性であり、その部分的な立体規則性構造を有するが故に可塑剤の性質を有するであろう。ヘミアイソタクチック重合体の可塑剤としての特別な例は、プロピレンを、 $iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl_2$ 及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムクロライド $iPr(Cp-1-Flu)ZrCl_2$ の双方、又はいずれか他のシンジオタクチック触媒前駆体を用いて同時に重合させることによって作られるヘミアイソタクチックポリプロピレン及びシンジオタクチックポリプロピレンの反応器混合物である。ヘミアイソタクチック及びアイソタクチックポリプロピレンの反応器混合物は、プロピレンを、 $iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl_2$ 及びエチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド $Et(IndH_4)ZrCl_2$ の双方及びいずれか他のアイソタクチック特異性触媒前駆体物質を用いて同時に重合させる

メチルシクロペンタジエン2量体150mlを、鉱油100mlから62℃で精留し、0℃で集めた。メチルリチウム(1.4M;ジエチルエーテル)500ミリモルを、新しく蒸留したメチルシクロペンタジエン500ミリモル及び無水アセトン137mlの混合物に0℃で滴下した。この溶液を25℃で1時間攪拌した。3,3,6-トリメチルフルベン8g(収率85%)を、飽和水性 $NH_4Cl$ 100mlでの抽出及び $MgSO_4$ での乾燥後の真空蒸留により有機層から回収した。

#### B. $iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl_2$ の製造

3,3,6-トリメチルフルベン1モルをTHF100mlに溶解し、THF約100ml及びジエチルエーテル714ml中にフルオレニルアニオンのリチウム塩1モルを含む冷(-78℃)溶液に滴下した。この混合物を室温まで暖めた。次いで水性 $NH_4Cl$ で抽出し、 $MgSO_4$ で乾燥し、濾過し、真空下に油に濃縮し、クロロホルムに溶解し、過剰のメタノールで沈澱させ且つ洗浄することにより、白色の粉末18gを有機層から単一の異性体

ことによって可能である。ヘミアイソタクチックポリプロピレンの、アイソタクチック又はシンジオタクチックポリプロピレンとの混合物中の量は、可塑化されるプラスチックに期待する物質の性質に依存して1~90重量%の範囲であってよい。好ましくはヘミアイソタクチックポリプロピレンの、アイソタクチック又はシンジオタクチックポリプロピレンとの混合物中の量は5~50重量%の範囲である。最も好ましくは、ヘミアイソタクチックポリプロピレンの、アイソタクチック又はシンジオタクチックポリプロピレンとの混合物中の量は約10重量%である。

本発明を一般的に記述してきたが、次の実施例は本発明の特別な具体例として及びその実施及び利点を例示するために提示される。実施例は例示であり、本明細書又は特許請求の範囲をいずれにも限定することを意図しないということが理解される。

#### 実施例1

##### A. 3,6,6-トリメチルフルベンの製造

として得た。 $^1H$  NMR  $CD_2Cl_2$ 、内部標準 $Me_4Si$   $\delta = 0$  ppm: 7.7d、7.3t、7.2d及び7.1t(8)(Flu C6環); 6.5tそして5.6d(2)(Cpビニル); 4.1s(1)(Flu C5環メチン); 2.95s(2)(Cpメチレン); 2.2d(3)(Cpメチル); 1.0s(6)(イソプロピルメチル)(1立体異性体: Cpメチレンシグナルは、メチレン基がそのipr橋及びCpメチルの双方に対して $\alpha$ -位であるから単一線として現われる)。

C1. 塩化メチレン中イソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの製造。

メチルリチウム(ジエチルエーテル中1.4M)2当量を、THF100mlに溶解したイソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエン-1-フルオレン)5gに-78℃で滴下し、25℃に暖め、12時間攪拌した。次いで溶媒を真空下に蒸発させることによって赤色のジリチオ塩を単離し、次いで乾燥し且つ脱酸素したペンタン150mlで

つで2回洗浄して精製した。ジアニオンを塩化メチレンに $-78^{\circ}\text{C}$ で溶解し、そして $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  125 ml中に $-78^{\circ}\text{C}$ でスラリーにした $\text{ZrCl}_4$  1当量を可溶性ジアニオンを含むフラスコ中に迅速に管を通して導入した。攪拌している混合物を $25^{\circ}\text{C}$ までゆっくり暖め、12時間攪拌した。次いで白色の固体を濾別した。塩化メチレンを真空下に濃縮し、 $-20^{\circ}\text{C}$ で12時間濃縮し、そして上澄液を管で除去することによって、適度に空気に敏感な橙色の粉末3gを得た。生成物を塩化メチレンから再結晶することによって精製した。 $\text{ZrCl}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 計算値C、59；H4.5、実験値：C、56；H、4.4、 $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , ppm)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 、内部標準TMS  $\delta=0$  ppm: 8.15-8.10 2d(2)、7.87-7.78 2d(2)、7.55-7.48 2t(2)、7.27-7.21 m(2) (Flu C6環)；5.93 t(1)、5.63 t(1)、5.42 t(1) (Cpビニル)；2.4 d(6) (イソプロピルメチル)；2.0 s(3) (Cpメチル)

ルエン10~20 mlに溶解した $\text{iPr}(\text{3MeCp-1-Flu})\text{ZrCl}_2$  5 mgとメチルアルミノサン(MAO) 1.4 ccを混合した。MAOは37重量%であつた[シェアリング(Scherring)]。プロピレン1.2 lを反応器に添加した。この混合物を10分間攪拌した。反応器温度を $60^{\circ}\text{C}$ に設定した。

触媒溶液を50 mlのステンレス鋼製ポンベに添加した。プロピレン200 mlをポンプによりポンベを通して反応器に導入した。反応器の内容物を60分間攪拌した。

反応生成物を真空下に乾燥した。重合体を秤量し、分子量分布に対して分析した。結果を第I表に示す。

#### 実施例 III

MAO 1.4 cc、プロピレン1.2 l、 $\text{iPr}(\text{3MeCp-1-Flu})\text{ZrCl}_2$  5 mg、反応温度 $30^{\circ}\text{C}$ 、及び運転時間60分間で実施例IIの方法を繰返した。結果を第I表に示す。

#### 実施例 IV

MAO 1.4 cc、プロピレン1.2 l、実施例I

C2、THF中イソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエン-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドの製造

ジエチルエーテル中メチルシチウム(1.4 M) 34ミリモルを、 $\text{iPr}[\text{3-メチルシクロペンタジエン-1-オールフェン}]$ 配位子5gに攪拌しながら $25^{\circ}\text{C}$ で滴下し、次いで側枝と滴下漏斗を備えた丸底フラスコに含まれるTHF 75 ccに溶解した。暗橙/赤色の溶液を、ガスの発生が終了後7時間攪拌した。 $\text{ZrCl}_4\cdot 2\text{THF}$  6.4 l gをTHF 100 mlに $40^{\circ}\text{C}$ で溶解した。 $\text{ZrCl}_4\cdot 2\text{THF}$ を $25^{\circ}\text{C}$ で含有するフラスコ中にジアニオンを管で導入した。混合物を18時間攪拌した。次いでこの溶液をフラスコ中に管で導入し、 $-20^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、結晶性生成物を得た。他に、THFを真空下に蒸発させた。 $\text{LiCl}/\text{iPr}[\text{3MeCp-1-Flu}]\text{ZrCl}_2$ 混合物5mgを重合試験のためにMAOに添加した。

#### 実施例 V

実施例Iにおける如くTHF中で製造し且つト

における如く $\text{MeCl}_2$ 中で製造した $\text{iPr}(\text{3MeCp-1-Flu})\text{ZrCl}_2$  5 mg、反応器温度 $65^{\circ}\text{C}$ 及び運転時間60分間で実施例IIの方法を繰返した。結果を第I表に示す。

この実験に対する重合体に対してC-13 NMRスペクトルを得た。ヘミアイソタクチックポリプロピレンに対するメソ及びラセミ重合体構造の特別なシーケンスの存在の可能性は、「ヘミタクチックポリプロピレン：重合体タクテイシターの新しい種類の1つの例」に基づいて計算した。計算値対実測値の、NMRスペクトルの相対強度の関数としての結果を第II表に示す。

#### 実施例 V

MAO 5.0 ccを、実施例Iにおける如く $\text{MeCl}_2$ 中で製造し且つトルエン10~20 mlに溶解した $\text{iPr}(\text{3MeCp-1-flu})\text{ZrCl}_2$  5 mgと混合した。MAOは10重量%であつた(シェアリング)。プロピレン1.4 lを反応器に添加した。混合物を10分間攪拌した。反応器の温度を $60^{\circ}\text{C}$ に設定した。



イソブリデン（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロライド  $iPr(Cp-1-Flu)ZrCl_2$  0.4 mg を別にトルエン 10 ~ 20 ml に溶解した。2つの触媒溶液を一緒に混合し、ステンレス鋼製ポンプ 50 ml に添加した。プロピレン 200 ml をポンプでポンプを通して反応器に導入した。反応器の内容物を 60 分間攪拌した。

反応生成物を真空下に乾燥した。重合体を秤量し、融点に対して分析した。結果を第 I 表に示す。

すべての一般的な合成法は、真空雰囲気グローブボックス又はシュレンク技術を用いて不活性な雰囲気下に行なった。トルエン、ペンタン及びテトラヒドロフラン溶媒は紫色のナトリウム/ベンゾフェノン-ケチルから窒素下に蒸留した。ジクロルメタンは新しい水素化カルシウムから窒素下に蒸留した。

本発明の方法を用いる上述した実験からの結果は以下の通りである：

第 I 表

xmrx	0.00	0.05
mxmr	0.00	0.00
rrrr	0.23	0.19
rrrm	0.14	0.14
mrrm	0.06	0.08

本実施例は、左右対称の公知のシンジオ特異性触媒前駆物質をとり、そして左右対称を除くためにシクロペンタジエニル基の 1 つにメチル基を付加した。本新規な触媒はポリプロピレンの 1 つ置きのメチル基がフィッシャー投影図の平面の上にあるヘミアイソタクチックと言われるポリプロピレンの構造を生成する。ヘミアイソタクチックポリプロピレンは非結晶性であり、シンジオタクチック及びアイソタクチックポリプロピレンに関して可塑剤として使用できる。

明らかに本発明の多くの改良および変化は上述の技術を参考にして可能である。それ故に、特許請求の範囲内において、本発明は本明細書に特に記述したもの以外について実施しうることを理解すべきである。

実施例	メタロセン化合物 mg	MAO mg	プロピレン g	T °C
$iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl_2$				
2	5	1.4	1.2	60
3	5	1.4	1.2	30
4	5	1.4	1.2	65
$iPr(3MeCp-1-Flu)ZrCl_2 /$ $iPr(Cp-1-Flu)ZrCl_2$				
5	5/0.4	5.0	1.4	60

実施例	分	収量 g	Mw/Mn
2	60	184	1.9
3	60	32	
4	60	297	3.4
5	60	162	

第 II 表

シーケンス	計算値	実測値
mmmm	0.15	0.14
mmmr	0.11	0.12
rrmr	0.07	0.06
rrrr	0.25	0.21

本発明の特徴及び態様は以下の通りである：

## 1. 一般式



[式中、Cp はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、R 及び R' はそれぞれ炭素 1 ~ 20 のヒドロカルビル基であり、同一でも異なってもよく、且つ Cp R' m が Cp R n と立体的に異なった環であって化合物の左右対称性がないように選択され、R'' は立体的硬直性を化合物に付与する構造的橋かけであり、M は第 4 族の金属であり、n は 0 ~ 4 であり、m は 0 ~ 4 であり、そして Ha 1 はハロゲンである]

からなるメタロセン化合物。

2. M がチタン、ジルコニウム及びハフニウムである上記 1 のメタロセン化合物。

3. Ha 1 が塩素である上記 1 のメタロセン化合物。

4. 化合物がイソプロピリデン（3-メチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコ

ニウムジクロライドである上記1のメタロセン化合物。

5. a) メタロセン化合物、及び

b) イオン化剤、

を含んでなる、但しメタロセン化合物が式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、R及びR'はそれぞれ炭素1～20のヒドロカルビル基であり、同一でも異なってもよく、且つCpR' mがCpR nと立体的に異なった環であつて化合物の左右対称性がないように選択され、R''は立体的硬直性を化合物に付与する構造の橋かけであり、Mは第4族の金属であり、nは0～4であり、mは0～4であり、そしてHalはハロゲンである]

からなる、メタロセン触媒。

6. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムである上記5のメタロセン化合物。

7. Halが塩素である上記5のメタロセン化

剤がアイソタクチックポリプロピレン及びシンジオタクチックポリプロピレンからなる群から選択されるプラスチックに対して用いられる上記9の可塑剤。

11. プラスチックがシンジオタクチックポリプロピレンである上記10の可塑剤。

12. 可塑剤の量が1～90重量%である上記11の可塑剤。

13. 可塑剤の量が5～50重量%である上記12の可塑剤。

14. 可塑剤の量が約10重量%である上記13の可塑剤。

特許出願人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平 吉



合物。

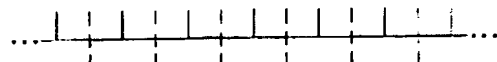
8. 化合物がイソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドである上記5のメタロセン化合物。

9. 式



[式中、Rsはヒドロカルビル基又は非ヒドロカルビル置換基である]

によって特徴づけられる置換ビニル化合物からの単量体の単量体単位を有する重合体を含んでなる、但しこの重合体は次の構造において



1つ置きの不斉炭素原子に結合するRs基が主重合体鎖の同一側にありそして残りの不斉炭素原子に結合するRs基が1つ置きの不斉炭素原子に結合するRs基の同一側又は反対側のいずれかにあることが特色である、可塑剤。

10. 単量体がプロピレンであり、そして可塑